

*See English Equivalent US 5,733,996***ORGANOSILOXANE COMPOSITION****Publication number:** JP9003330**Publication date:** 1997-01-07**Inventor:** FURANSOWA DO BIYUIYU; PATORITSUKU
RIIMUPOERU**Applicant:** DOW CORNING SA**Classification:****- International:** *C08K5/54; C08G77/38; C08K5/057; C08K5/5419;
C08L83/04; C09K3/10; C08G77/00; C08K5/00;
C08L83/00; C09K3/10; (IPC1-7): C08L83/04;
C08G77/38; C08K5/54***- European:** C08K5/057; C08L83/04; C09K3/10D12**Application number:** JP19960145857 19960607**Priority number(s):** GB19950012347 19950608; GB19960007985 19960417**Also published as:**

EP0747443 (A2)

US5733996 (A1)

EP0747443 (A3)

AU705001B (B2)

Report a data error here

Abstract not available for JP9003330

Abstract of corresponding document: **EP0747443**

The specification describes and claims a composition curable in presence of atmospheric moisture to an elastomeric body, comprising (A) the product formed by mixing a polymeric material having at least two groups bonded to silicon which are hydroxyl or hydrolysable (eg alkoxy) groups and an alkoxy silane curative and (S) a compound according to the general formula $\text{M}\ddot{\text{O}}\text{R}\ddot{\text{U}}\text{x}\ddot{\text{O}}\text{R}'\ddot{\text{U}}\text{y}$ where M represents a metal having a valency of 4 selected from Group IVB of the Periodic Table and is preferably titanium, x has a value from 0 to 1, y has a value from 3 to 4 and $(x + y) = 4$, R' represents a group selected from monovalent tertiary and branched-secondary aliphatic hydrocarbon groups and R represents a monovalent linear aliphatic hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms which is different from R'. Preferred compounds (B) are those in which R' represents $\text{C}(\text{R}<2>\text{R}<3>\text{R}<4>)$ in which each of R<2>, R<3> and R<4> represents a monovalent aliphatic chain having 1 to 6 carbon atoms, the most preferred groups R' being tertiary butyl and t-amyl groups. The compositions cure without need for the presence of a chelating agent and the preferred compositions cure quickly and do not yellow.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-3330

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	LRU		C 0 8 L 83/04	LRU
C 0 8 G 77/38	NUF		C 0 8 G 77/38	NUF
C 0 8 K 5/54			C 0 8 K 5/54	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-145857	(71) 出願人	592015259 ダウ・コーニング・ソシエテ・アノニム DOW CORNING SOCIETE ANONYME ベルギー国、7180 セネフェ、バルク・ア ンダストリエル (番地なし)
(22) 出願日	平成8年(1996)6月7日	(72) 発明者	フランソワ・ド・ビュイユ ベルギー国、1180 ブラッセル、リュエ ・ド・レカトル 8
(31) 優先権主張番号	9 5 1 2 3 4 7 . 7	(72) 発明者	バトリック・リームボエル ベルギー国、1180 ブラッセル、アブニュ ー・ド・レス 500
(32) 優先日	1995年6月8日	(74) 代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名)
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	9 6 0 7 9 8 5 . 0		
(32) 優先日	1996年4月17日		
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		

(54) 【発明の名称】 オルガノシロキサン組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化後においても製品の黄化を起こすことがなく、しかも硬化速度が速い、エラストマー物体に硬化可能な湿分硬化性オルガノシロキサン組成物を提供する。

【解決手段】 オルガノシロキサン、アルコキシシラン硬化剤、および一般式：
 $M[OR]_4[OR']_y$

(式中、Mは周期律表IVB族から選ばれる4価の金属を示し；xは平均値0～1であり、yは平均値3～4であり、且つ(x+y)は4であり；R'は1価の3級又は分岐2級の脂肪族炭化水素基を示し；RはR'と異なる、炭素原子1～6を有する1価の直鎖脂肪族炭化水素を示す)で表される化合物(例えば、アルコキシシアネート)を混合することにより形成された生成物(A)を含有するエラストマー物体に硬化可能な湿分硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪素と結合したヒドロキシル基又はアルコキシ基を2個以上有する高分子材料、アルコキシシラン硬化剤、および一般式：



（式中、Mは周期律表IVB族から選ばれる4価の金属を示し；xは平均値0～1であり、yは平均値3～4であり、且つ（x+y）は4であり；R'は1価の3級又は分岐2級の脂肪族炭化水素基を示し；RはR'と異なる、炭素原子1～6を有する1価の直鎖脂肪族炭化水素基を示す）で表される化合物（B）を混合することにより形成された生成物（A）を含有することを特徴とするエラストマー物体に硬化可能な湿分硬化性組成物。

【請求項2】 前記一般式におけるMがチタンである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 前記一般式におけるR'がC（R²R³R⁴）（但し、R²、R³及びR⁴の各々は炭素原子1～6を有する1価の脂肪族基を示す）である請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 前記一般式におけるR'が3級ブチル基又はtert-アミル基である請求項3記載の組成物。

【請求項5】 前記一般式におけるRがイソプロピル基である請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 触媒物質が

【化1】



単独からなる請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】 前記高分子材料が、末端基：SiMe₂OHまたはSiMe₂R¹Si（OR²）₃を有する少なくとも実質的に直鎖のポリジオルガノシロキサンである請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 前記アルコキシシランがメチルトリメチシランである請求項1～7のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 微細フィラーを含有する請求項1～8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】 前記微細フィラーが主にシリカである請求項1～9のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】 少なくとも2つの表面に付着されるエラストマー塊を該表面間に形成する方法において、珪素と結合したヒドロキシル基又はアルコキシ基を2個以上有する高分子材料、アルコキシシラン硬化剤、および一般式：



（式中、Mは周期律表IVB族から選ばれる4価の金属を示し；xは平均値0～1であり、yは平均値3～4であ

り、且つ（x+y）は4であり；R'は1価の3級又は分岐2級の脂肪族炭化水素基を示し；RはR'と異なる、炭素原子1～6を有する1価の直鎖脂肪族炭化水素基を示す）で表される化合物（B）を混合することにより形成された生成物（A）を含有する湿分硬化性組成物の塊を該表面間に導入することを特徴とする方法。

【請求項12】 触媒物質がテトラアルコキシチタニウム化合物と分岐2級及び3級アルコールからなる群から選ばれるアルコールとの化学反応により形成される請求項1記載の方法。

【請求項13】 触媒物質への化学反応が、ほぼ前記生成物（A）の調製の際に行われる請求項12記載の方法。

【請求項14】 触媒物質がテトラアルコキシチタニウム化合物と分岐2級及び3級アルコールからなる群から選ばれるアルコールとの化学反応により形成される請求項1～10のいずれかに記載の組成物。

【請求項15】 触媒物質への化学反応が、ほぼ前記生成物（A）の調製の際に行われる請求項14記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエラストマーに硬化しうる湿分硬化性オルガノシロキサン組成物、および該組成物のシール材としての使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 弾性固体物体に硬化するオルガノシロキサン組成物は周知である。このような組成物は、典型的には、反応性末端基、一般にはシラノール基を有するポリジオルガノシロキサンとポリジオルガノシロキサン用のシラン架橋剤、例えばアルコキシシラン、アセトキシシラン、オキシムシラン又はアミノシランとを混合することにより得られる。これらの材料は室温で大気水分に曝されたとしばしば硬化する。

【0003】 上記硬化性組成物の重要な用途の一つはシーラントとしての使用である。シーラントとしての使用においては、組成物が比較的厚い層中で硬化し、約2mmを越える厚さを有するエラストマー物体を与えることができることが重要である。数時間以内でしっかりとシールを与えるのに十分に速いが、適用した直後に表面を所望の形状にすることができない程速くない速度で、組成物が硬化することがしばしば望まれている。このような組成物についての特に望ましい特質は、速い表面硬化速度、形成されたスキンの良好な弾性および約24時間の硬化後の表面の粘着性の欠如である。また、透明な、半透明な、または使用中に色が無くなり且つその半透明性が残る「水白色」（water white）の生成物が長く望まれていた。

【0004】 アルコキシシラン硬化シリコーン組成物の所望の硬化速度を達成するために、総合反応用触媒とし

である種の有機チタニウム化合物が実際に使用されるようになった。これらのチタニウム化合物の幾つかは、メトキシシランと反応して該化合物を含有する組成物中に白色沈殿物を形成しがちであり、これにより変色し、組成物の硬化能力を制限している。また、この目的に最も一般的に好ましいチタニウム化合物は、1級又は2級アルコール、例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコールからのものである。しかしながら、実際に使用されるチタニウム化合物は、十分に速く及び/又は深い硬化を促進するにはしばしば不適当であり、チタニウム化合物の安定剤及び促進剤として、キレート剤、例えばアセチルアセトネートが実際に使用されている。アセチルアセトネートは、チタニウム化合物と混合し又は反応させてコンプレックスとすることができ、必然的にアセトネートを含有するこれらの材料は黄色の色相を有する硬化シリコン生成物を与える。黄色の問題の解決は長年探求されてきたが、本発明以前にはアルコキシシラン硬化材料による黄化が起こることなく、所望の速度で硬化する特性をいかにして達成するかは知られていなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、硬化後においても製品の黄化を起こすことなく、しかも硬化速度が速く、エラストマー物体に硬化可能な湿分硬化性オルガノシロキサン組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、周期律表IV族Bから選ばれる4個の元素（例えばタン）の化合物のある種の限定された組から選ばれるものを使用すれば、大気水分の存在下、室温で所望の速度で硬化することができ、アセチルアセトネート促進剤及び/又は安定剤を存在させることなく所望の厚さを与え、そして半透明の、水白色の硬化生成物を与えることを見いだした。

【0007】本発明は、珪素と結合したヒドロキシル基又はアルコキシ基を2個以上有する高分子材料、アルコキシシラン硬化剤、および一般式：



（式中、Mは周期律表IVB族から選ばれる4個の金属を示し；xは平均値0～1であり、yは平均値3～4であり、且つ（x+y）は4であり；R'は1個の3級又は分岐2級の脂肪族炭化水素基を示し；RはR'と異なる、炭素原子1～6を有する1個の直鎖脂肪族炭化水素基を示す）で表される化合物（B）を混合することにより形成された生成物（A）を含有することを特徴とするエラストマー物体に硬化可能な湿分硬化性組成物を提供することである。

【0008】また、上記組成物の硬化エラストマー生成物、およびジョイント、キャピタイー及びその類似物にシールするための組成物の使用をも本発明の範囲に包含

されるものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の組成物において、高分子材料は一般式： $X-A-X$ で表される。Aは所望の有機又はシロキサン分子鎖、例えばポリオキシアルキレン鎖、より好ましくはポリジオルガノシロキサン鎖であり、従って好ましくはシロキサン単位： $R^1_2SiO_{4-s/2}$ （R¹は炭素原子1～6を有するアルキル基、例えばメチル基、ビニル基又はフェニル基、あるいはフッ化アルキル基を示し、sは0、1又は2の値を示す）を有するものである。好ましい材料は直鎖のもの、即ち全ての単位に関してs=2であるものである。好ましい材料は一般式： $-(R^2)_2SiO)_n-$ （式中、R²は各々メチル基を示し、nは約200～1500の値を有する）で表されるポリジオルガノシロキサン鎖を有するものである。適当な材料は約500～200,000MPa・sのオーダーの粘度を有するものである。高分子材料のX基は、ヒドロキシル基又はアルコキシ基であり、例えば $-R^3_2SiOH$ 、 $-R^3_2Si(OR^3)_1$ 、 $-Si(OR^3)_3$ 、 $-R^3_2SiOR^3$ 又は $-R^3_2SiR^4SiR^3$ （OR³）₃₋₉（式中、R³は上記と同じで、好ましくはメチルであり、R⁴は6個までの珪素原子を有するシロキサンスパーサーの1つ又はそれ以上で中断されていてもよい2個の炭化水素基を示し、R³はアルキル基が6個までの炭素原子であるアルキル又はオキシアルキル基を示し、pは0、1又は2の値である）から選ばれるものである。

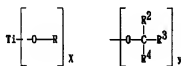
【0010】本発明の組成物におけるアルコキシシラン硬化剤は一般式： $R^5_nSi(OR^5)_3$ （式中、R⁵及びR⁶は上記と同じ、nは2、3及び4の値）で表されるものである。好ましいシランはR⁵がメチル、エチル又はビニルであり、R⁶がメチル又はエチルであり、nが3であるものである。有効なシランの例は、メチルトリ（メトキシ）シラン[MTM]、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン及びビニルトリエトキシシランである。このシランは、組成物が大気水分に曝されたときの適当な架橋及び貯蔵中の組成物の適当な安定性を確保するために、十分な量で使用される。

【0011】一般式： $M[OR]_x[OR']_y$ の化合物は組成物中に沈殿物として存在しない。R³基は、金属原子Mがお互いの間でオキソブリッジの形成によりオリゴマー化する傾向を最小にするために、嵩高な構造、即ち3級又は分岐2級、を有することが重要である。かくして、4-配位金属化合物は、温和な加水分解条件下で加水分解/縮合反応への安定な種として、維持されることができる。従って、本発明においては、チタンエチル触媒を安定化するために、アセチルアセトネートリガンドの使用を避けることができ、よって硬化実施の速度を促進しながら、黄化変色を避けることができる。このようにR³基は幾つか存在することが好ましい。従っ

て、選択される化合物においては、R'基の同一性及び割合は、チタン原子に結合しているリガンド基が隣の分子のリガンド基と会合する傾向が、より有用なチタン触媒を使用したときに達成される場合と比較して、減少されるようにアレンジされる。OR'基は3級又は分岐2級アルコール由来のものであり、1個のヒロキシル基及び2又は3個の炭素原子を有する材料であり、全て1つの炭素原子に結合している。好ましい材料における、R'はC(R²R³R⁴) [式中、R²、R³及びR⁴の各々は炭素原子1〜6の1価脂肪族鎖であることが好ましい]である。最も好ましい材料はx=0及びy=4であり、全てのR'が3級脂肪族基であるものである。Mは第IVB族元素のいずれか、即ちアクチノイド系のTi、Zr、Hf及びThであるが、好ましい元素はチタン及びハフニウムである。従って、好ましい化合物は下記一般式で表される。

【0012】

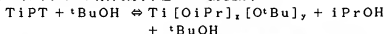
【化2】



即ち、R'は



【0013】最も好ましい材料はR²、R³及びR⁴の2つ又はそれ以上がメチル基であり、残りの1つがエチル基であるもの、即ちR'がC(CH₃)₃又はC(CH₃)₂(CH₃)₂であるものである。この化合物は慣用の触媒量、即ち高分子材料100重量部当たり約0.2〜1.0重量部の量が使用される。これらのチタン化合物は高度に分岐したアルコキシチタネート材料であり、組



で示される。

【0014】エステル交換反応は、本発明の組成物における触媒として使用するのに適したチタニウム化合物を提供するために、妥当な時間単位で2mm以上の厚さの組成物層の粘着性がない性能及び速い硬化速度を達成するためには、該化合物の純度が85mol% Ti-(O^tBu)に等しいか、それ以上であるような範囲で実施されなければならないことがわかった。従って、式: Ti [OiPr]_x [O^tBu]_yにおけるxの範囲は0〜0.6であり、yの範囲は4〜3.4であることが好ましい。最も好ましくは、xは0であり、yは4である。

【0015】上記したように、好ましい触媒のある種のものはその場で調製することが可能である。これは、上

成物中へコンパウンドする前に調製することができる。好ましい材料の幾つかは組成物中でその場で調製することができる。組成物への合体前のこの材料の調製は、テトラクロロチタン(TiCl₄)又はテトライソプロポキシチタン(TiPT)と選択された分岐2級又は3級アルコールとの反応により実施することができる。好ましい材料は3級アルコール、例えばターシオ(tertio)ブタノール[R'はC(CH₃)₃] (以下、^tBuOHと表す)及びターシオアミナルアルコール[R'はC(C₂C₅)(CH₃)₂] (以下、^tAmOHと表す)である。反応副生成物、即ちHC1又はイソプロピルアルコールは反応媒体から除去して、所望の(ターシオ-アルコキシ)チタネートを得ることが好ましい。アルコキシ交換法においては、出発材料は、真空脱酸により置換したアルコールの容易な除去が確実に行われるように選択することが好ましい。かくして、置換したアルコールはそれを置き換えるアルコールよりも低い沸点を有すべきである。従って、縮合されるアルコールの沸点の検査から明らかにように、全てのアルコキシチタネートが全ての好ましい2級または3級アルコールとの使用に適すると言う訳ではない。例えば、イソプロパノール、ターシオブタノール、ターシオアミナルアルコール及びⁿ-ブタノールの沸点は、それぞれ82℃、83℃、102℃及び118℃である。3級アミナルアルコールの反応はテトライソプロピルチタネート(TiPT)、テトラエチルチタネート(TEtT)又はテトラメチルチタネート(TMeT)と有利に行われることが期待されるが、3級ブタノールの反応はTMeTだけである。TiPTは3級アミナルアルコールと反応してチタニウム化合物を形成するが、該化合物は¹³C及び¹H NMR分光分析法により100%に近い純度のTi(^tOAm)₄であることがわかった。これに対して、TiPTと3級ブチルアルコールとの反応による同じ純度のチタニウム化合物Ti(^tO^tBu)₄の形成は非常に困難である。従って、この特別な反応は、

記した沸点基準に基づいて選択された3級又は分岐2級アルコールを、組成物のコンパウンド中に、ある種の適当に選択された慣用のテトラアルコキシチタネートを含有する組成物へ加えることにより行うことができる。この場合、慣用のテトラアルコキシチタネートはテトライソプロピルチタネートからなり、高分岐アルコールは、高温の処理(≧60℃)及びストリッピングが使用されるならば3級ブチルアルコールも使用することができるが、3級アミナルアルコールからなることが好ましい。レオロジー、硬化、機械的性質、接着性及び外観の点から見た特性スペクトルを示す組成物を提供するためには、慣用のチタネート4mol当り4mol当り以上の3級アミナルアルコールを使用することが好ましい。

【0016】好ましい触媒物質を含有するが助触媒及びキレート剤を含有しない本発明の組成物は、許容しうる速いで硬化し、2mm以上の厚さの、より硬化した半透明又は水白色エラストマー反応生成物を与える。より速い硬化を望むならば、キレート、例えばアセチルアセトネートを混合物に加えることができる。チタン触媒の促進剤・安定剤として通常使用されるアセチルアセトネート材料、例えばエチルアセトアセテート及びメチルアセトアセテートを使用することができるが、これらは生成物の黄化へ導く。

【0017】本発明の組成物は、任意成分として、シリコーンゴムシラント及びその類似物の配合に通常用いられる他の成分を含有することができる。例えば、組成物は微細の、強化又は増量フィラー、例えば高表面積ヒュムドシリカ及び沈降シリカ、破碎石英、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化鉄、二酸化チタン及びカーボンブラックを通常含有する。そのようなフィラーの使用割合は、エラストマー形成用組成物及び硬化エラストマーにおける所望の性質に依存する。組成物のフィラー含有量は、通常高分子材料100重量部当たり約5〜150重量部の範囲にある。

【0018】本発明の組成物が含有することのできる他の成分は、組成物の硬化速度を速くするための助触媒、顔料、可塑剤、フィラー処理剤（通常はオルガノシリコン化合物）、組成物の成形性を改良するためのレオロジー添加物及び接着性改良物質、例えばアミノプロピルトリエトキシシランである。適当な助触媒は周知であり、カルボン酸の金属塩、例えば鉛オクトエート及びジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート及び第一錫オクトエートである。可塑剤として使用され、硬化エラストマーのモジュラスの低下のために使用される他の慣用の成分は、有機置換基が例えばメチル、ビニル又はフェニル、あるいはそれらの組み合わせである、末端トリオルガノシロキシ基を有するポリジメチルシロキサンである。このようなポリジメチルシロキサンは通常25℃で約100〜100,000mPa・sの粘度を有しており、高分子材料100重量部当たり約80重量部までの量で使用する事ができる。

【0019】本発明の組成物はいかなる順序で成分を混合して調製してもよく、いかなる適当な混合装置も使用することができる。高分子材料及びシラン硬化剤を混合した後にチタニウム化合物を加え、本発明のチタニウム化合物触媒をその場で調製する場合は、その後3級アルコールを加えることが一般的に好ましい。任意の付加成分は混合操作のいずれの段階においても合体することができるが、触媒を加えた後に添加することが好ましい。混合後、組成物は実質的に無水の条件下、例えば密閉容器中に、使用する必要のあるまで貯蔵される。

【0020】本発明の組成物は貯蔵の際安定であり、大気水分に曝されて硬化する単品配合物としてフォーミュ

レートすることができ、種々の用途、例えば被覆、コーキング及び封入材料に使用される。しかしながら、本発明の組成物はジョイント、キャビティ、相対移動に付される物品及び構造物中の空隙のシールに特に適する。従って、該組成物は窓ガラスシーラント及び建築構造物のシール用として特に適している。該組成物は、殆どの工業規格について十分に低いモジュラスの硬化シール及び殆どの工業規格について十分に高い破断点伸びを与える、所望の硬化特性を有する。

【0021】

【実施例】本発明をより明らかにするために、以下に、本発明の説明のために選択されたシラント組成物の例を記載する。下記において、全ての数は重量部であり、全ての粘度は25℃でのものである。

【0022】実施例1

高分子材料（ポリマーA）70部、メチルトリメトキシシラン（MTM）4部、シリカ6.6部、レオロジー添加剤（B）1部及び粘度100mPa・sのトリメチルシラン末端ブロックポリジメチルシロキサン流体（PDMS）13部を湿気の存在下に、室温で混合してマスターバッチシラント組成物を調製した。高分子材料は式： $(OR^1)_3Si-R''-SiR^2_2-R''-Si(OR^3)_3$ 〔式中、 R^1 はエチル、 R'' は C_2H_4 、 R^3 はメチル、 R は高分子材料が約60,000mPa・sの粘度を有するような値である〕で表されるポリジメチルシロキサンであった。

【0023】上記マスターバッチ94.6部、メチルトリメトキシシラン1部、テトラノープトキシチタネート（TNBT）1.5部、キレート剤としてエチルアセトアセテート0.3部及び接着促進剤（メーエチレンジアミノプロピルトリメトキシシラン及びアークリッドオキシプロピルトリメトキシシランの混合物）0.25部を混合して、比較組成物を調製した。

【0024】上記マスターバッチ94.6部、メチルトリメトキシシラン1部、テトラ3級ブトキシチタネート（ $Ti-[O-C(CH_3)_3]_4$ ）（ T^1 BT）1.5部及び接着促進剤（エチルアセトアセテートを含有せず）0.25部を混合して、第1実例組成物を調製した。上記マスターバッチ94.6部、メチルトリメトキシシラン1部、テトラ3級アロキシチタネート（ $Ti-[O-C(C_2H_5)(CH_3)_2]_4$ ）（ T^1 AMT）1.75部及び接着促進剤（エチルアセトアセテートを含有せず）0.25部、キレート剤なしを混合して、第2実例組成物を調製した。

【0025】各組成物をビーズとしてミキサーから310mlのカートリッジへ押し出し、そこで7日間貯蔵した。各カートリッジからの組成物を使用して、硬化サンプルを作り、種々の物性を規格試験法により測定した。スピンオーバータイム（SOT）は、組成物の適用ビーズの表面を成形又は加工している時間として測定した。

スキーパータイムは、材料を気孔のない滑らかな表面上に塗布して、厚さ 0.32 ± 0.08 mmの層を形成させることにより測定した。サンプルを25℃で、50%RHの相対湿度に曝した。1分間隔で表面を指の先端で軽く触り、指をゆっくり動かした。サンプルが指の先端に接着しなくなるまで、これを毎分繰り返した。材料を塗布してから表面が指の先端に接着しなくなるまでの経過時間(分)をスキーパータイムとして記録した。

【0026】粘着性なしの時間(TFFT)は、組成物のビーズの押し出し後表面を触ってもはや粘着しなくなるまでの経過時間として測定した。TFFTは、2mm厚さの材料を気孔のない滑らかな表面上に塗布することにより測定した。サンプルを22℃で、50%RHの相対湿度に曝した。5分間又はそれ以下の間隔で、透明のポリエチレンストリップをサンプルの新しい表面上に置き、湿和に脱いだ。サンプルを塗布してからポリエチレンストリップが表面より奇麗に脱ぎ取られるまでに経過した時間(分)をTFFTとして記録した。

【0027】スキーン弾性率は、組成物のビーズを、周囲条件、典型的には25℃、50%RHに曝す基材の上に押出すことにより測定した。ビーズが硬化している間、与えられた時間、典型的には2時間の後、硬化の最初の2時間で形成されたスキーンに指を入れたり出したりしてスキーン弾性率を評価した。

【0028】スキーンのクラック抵抗性及びその弾性回復を評価し、等級付けした。

[等級]

0: 劣る。これは、形成されたスキーンは薄いので、最初の指の出し入れ行為でクラックが生ずることを意味する。

1: 中庸。これは、スキーンが形成され、初期の数回の指の出し入れ動作に耐えるに十分に固いことを意味する。

2: 良好〜優れる。これは、硬化の周囲条件下での最初の2時間の硬化中に、非常に弾性のあるスキーンが形成され、クラックの発生なしに、数回の指の出し入れ動作を繰り返すことができたことを意味する。この場合、スキーンの弾性回復も非常に良好である。

【0029】24時間後の表面粘着性は、SOT及びTFFTについて、材料を塗布することにより測定した。材料を硬化の周囲条件に曝した後、24時間奇麗な滑らか

な気孔のない表面に材料をそのまま置いておいた。ついで、空気に曝された表面に手のひらを当てることにより表面粘着性を評価した。

[等級]:

0: 劣悪。即ち、硬化24時間後非常に粘着性であり、

材料は手に固着する。

1: 中庸。即ち、粘着。材料が手に固着するが、材料と手の接着力は非常に小さく、サンプルが手に粘着性を残さないように感じる。

2: 優れる。即ち、24時間の硬化及び材料が表面で全部硬化した後に触れたとき殆ど粘着性がない。

【0030】硬化深さ(CID)は、特定の時間、周囲温度及び湿度でのエージング中にエラストマー状態に硬化したと認められ組成物の厚さmmとして測定した。

【0031】硬化材料の色相は、未硬化組成物のサンプルより測定した。試験の前に、サンプルをカートリッジ中で70℃で、1週間促進エージングに付した。ついで、組成物を23℃、50%相対湿度の室条件で、2枚のガラス板に挟んだ(MachettColor Eyes 装置に連動させた色相測定装置を使用)。色相は2つの方法、即ち、第1は、実例組成物の「水白色」(表中の「透明」は「無色」又は「水白色」を意味する。)及び比較組成物の黄化変色を強調するために、白い表面に対してガラス板間のサンプルを目視評価することにより、及び第2は光学測定により測定した。変色効果測定のための、より定量的な第2の方法により、黄色/青色スケールで黄化の数値(Db)を得た。なお、組成物が黄色であればあるほどDb値はプラスであり、青色であればあるほどDb値はマイナス以下である。組成物に使用された補強フィラーの存在による光散乱の影響を避けるために、類似の乳白度(即ち、サンプルを透過した光の%)の組成物についてのDb値(黄化指数)と比較することが重要である。黄化指数(YI)はASTM D1925試験法により定義されるもので、該試験法では黄色/青色スケールで黄化について記載されており、負の値(-)YIは、より青色/透明な配合物を示し、正の値(+)YIはより黄色の組成物を示す。試験はDb値について行われた。結果を表-1に示す。

【0032】

[表1]

表-1

性質	組成物		
	比較組成物	第1実例組成物	第2実例組成物
硬化速度			
SOT (分)	17	9	20
TFT (分)	38	41	50
CID48時間-mm	2	2.1	NT
スキャン性率	2	2	2
表面粘着性	2	2	2
色相			
反射による目視	黄色	透明	透明
カラーアイ装置			
による数値 D bb	8	3.7	3.6
乳白度%	77.5	77.5	77.4
YI	+8.2	-10.9	-10.5

【0033】これらの結果から、選択されたチタニウム化合物を使用した実例組成物は、比較組成物と匹敵する手法で、キレート剤なしで硬化し、硬化材料は透明且つ非黄化と判定されることがわかる。

【0034】実施例2

実施例1の組成物に使用した成分を一緒に混合して組成

物を調製した。成分の量は表-2に示した。組成物を実施例1と同様に評価し、結果を表-3に示す。使用したキレート剤はエチルアセトアセテートであり、助触媒はジブチル錫ジラウレートであった。

【0035】

【表2】

表-2

材料	組成物			
	比較組成物		実例組成物	
	第2	第3	第3	第4
ポリマーA	70	70	70	70
流体	13	13	13.4	13
MTM	5.2	5.2	5.2	5.2
TNBT	1.5	1.5	0	0
T'BT	0	0	1.5	0
T'AMT	0	0	0	1.89
キレート剤	0.3	0	0	0
シリカ	6	6	6	6
レオロジカル添加剤	1	1	1	1
接着促進剤	0.25	0.25	0.25	0.25
ジブチル錫ジラウレート	—	0.08	—	—

【0036】

【表3】

表-3

性質	組成物			
	比較組成物 第2	第3	第3	第4
硬化速度				
SOT (分)	65	72	60	10
TFT (分)	112	165	110	20
CID24時間-mm	2.51	2.51	2.94	3.19
スキャン率	1	0	2	2
表面粘着性	2	0	2	2
色相				
反射による目視	黄色	透明	透明	透明
カラーアイ装置 による数値 D bb	8.57	3.5	3.7	4.2
乳白度%	71	70	71	70
YI	+8.9	-10.7	-14.5	-10.3

【0037】これらの結果からわかるように、TNBT及びキレート剤を含有する比較組成物第2は黄色の製品であった。比較組成物第3はキレート剤を含有せず、透明な製品であったが、助触媒を含有する触媒系は匹敵する硬化の達成には不相当であり、周囲条件下でのエージングにおいて変色した。好ましいチタニウム化合物を含有する第3及び第4の実例組成物は透明であり、許容しうる態様に硬化した。

【0038】実施例3

第2ポリマー(A2)70部、メチルトリメトキシシラン(MTM)5、5部、ヒュームDシリカ8部、PDM S13部、実施例1及び2で用いた促進剤0.6部及びレオロジー添加剤1部を、湿気の存在下に、室温で混合して第2のマスターバッチシラント組成物を調製した。第2ポリマーA2は第1高分子材料(A)と同じであるが、tはポリマーが約80、000mm²/sの粘度を有するような値であった。

【0039】表-4に示すように種々の割合のチタニウム化合物を該マスターバッチにブレンドした。これらのチタニウム化合物はテトライソプロピルチタネートTi(OiPr)₄を3級ブチルアルコールと反応させてチタネート化合物：Ti(OiPr)₄(O^tBu)_yを形成させることにより調製した。アルコキシ交換を実施し、x及びyの値を変えた種々の化合物が十分に得られるように繰り返した。生成物を分離し、触媒として使用した。組成物は上記及び以下のように試験された。

【0040】透過性(mm/10)は未硬化組成物をコップに注ぐことにより測定した。透過度計の針針を表面上に下げ、3秒間表面を通過する透過の深さを透過度として記録した。

【0041】糸曳き(stringings)(mm)はサンプルを充填した容器を用いて測定した。該容器を張力計の下部のクランプに備え付け、ノズルを上部のクランプに備え

付けた。糸曳きの測定のために、下部クランプを移動してノズルをサンプルの20mmの深さまで浸けた。ついで、下部クランプを1000mm/分で下方へ動かした。

【0042】モジュラス100%(MPa)、破断点伸び(%)及び引張り強度(MPa)は、平坦な表面を室温で、少なくとも7日間大気に曝すことにより硬化させた、各々の組成物についての成形及び硬化標準試験スラブ2mm厚さのものを使用して測定した。硬化サンプルから試験ストリップを切断し、張力計で破断点に引張り、種々の測定値を記録した。

【0043】硬度(ショアーA)は材料の硬化サンプル、ジュロメーターを用いて測定し、足がサンプルとしつつ接触した後2秒間以内のスケール値を読み取った。

【0044】乳白度(L)%は、ポリマーマトリックス単独と比較して、2枚のガラス板の間にサンドイッチした厚さ6mmのサンプルの透明度を目視するために、カラーアイを用いて測定した。

【0045】表-4に示した結果からわかるように、組成物B4及びB5は優れた硬化性、即ち短いスキャンパータイム(SOT)及び未粘着時間(TFT)、硬化の初期の段階での高い弾性スキンの形成、最初の24時間後の完全な接触非粘着性組成物、および優れた非黄化性を有する。これらの組成物においては、一般式：Ti(OiPr)₄(O^tBu)_yのxの値はそれぞれ0.56及び0.12であり、yの値はそれぞれ3.44及び3.88であり、x+yは4であった。yが3.40未満である場合は、透明生成物が得られるが、非粘着条件(TFT)への硬化速度が小さく、弾性が固体状のスキン(SOT)の形成が非常に遅い。yが3(B3)のときは許容する範囲の性質が現れる。yが3未満、典型的には2.00及び1.00(組成物B2及びB1)のときも、透明な生成物が得られるが、組成物は非粘着材

料への硬化速度が小さく、非常に劣悪なスキンの形成が観察された。また、組成物B4及びB5は種々の基材に対して良好な接着性を示した。

【0046】

【表4】

表-4

組成物	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
反応剤	部	部	部	部	部
ポリマーA 2	70	70	70	70	70
流体	13	13	13	13	13
MTM	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
チタネート	2.10	2.20	2.2	2.34	2.38
Ti (OIPr) _x (O ^t Bu) _y x=	3.00	2.00	1.0	0.56	0.12
y=	1.00	2.00	3.0	3.44	3.88
レオロジカル添加剤	1	1	1	1	1
ヒュームドシリカ	8	8	8	8	8
接着促進剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

物理的特性

・SOT	38	35	10	4.5	4.5
・TFT	40*	40*	20	10	10
・スキンの弾性率	0	0	1	2	2
・24時間後の粘着性	0	0	1	2	2
・CID 25℃; 50%RH	3	3	2.7	2.8	2.5
・糸引き	83	80	82	59	54
・浸透	193	156	181	188	180
・引張り	1.5	1.5	1.9	2	1.7
・MOD100	0.58	0.64	0.64	0.63	0.65
・破断点伸び	287	280	328	356	305
・硬度	24	25	25	26	27
・目視色相	透明/白	透明/白	透明/白	透明/白	透明/白

* 粗末な品質のスキンで、24時間後に粘着性が除去された。

【0047】実施例4

バッチ法で第2マスターバッチシーラント組成物の成分を混合した。また、材料中にはテトラヒソプロピルチタネート及び3級アミルアルコールが表-5に示した割合で含まれていた。添加順序を反対にしたA5を除き、これらの組成物にTIPtを添加する前にアルコールを添加した。組成物を前記実施例に記載したようにして試験し、その結果は表-5に示されている。比較組成物Cは、触媒として0.30部のエチルアセトアセテート及び1.5部のTnBTの混合物を含有していた。組成物

Cは黄色であり、組成物A1は特に良く硬化しなかったことがわかる。その他のもの、特に組成物A3及びA5は優れた硬化特性並びに水白色であることが証明された。成分を60℃の温度の2軸スクルー押出機に供給し、混合し、押出機から副生成物アルコールを抽出した場合に類似の結果が得られた。化合物Ti(OIPr)₂(O^tAm)_yはその場で形成され、x<0.6、y>3.4、x+y=4であると推定された。

【0048】

【表5】

表-5

組成物	C	A 1	A 2	A 3	A 5
反応剤	部	部	部	部	部
ポリマーA	70	70	70	70	70
流体	13	13	13	13	13
MTM	4	4		4	4
3級アミルアルコール	NA	0.00	1.86	3.72	3.72
N 当量	NA	0	4	8	8
触媒 TiPT	—	1.50	1.50	1.50	1.50
Ti (OiPr) _x (O ^t Am) _y x=	NA	4	1.0	0.4	0.4
y=	NA	0	3.0	3.6	3.6
レオロジカル添加剤	1	1	1	1	1
シリカ	8	8	8	8	8
接着促進剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

物理的特性

・SOT	80	35	4	1.2	2
・TFT	90	45	15	7	7
・スキン弾性率	0	0	1	2	2
・24時間後の粘着性	0	0	1	2	2
・CID	3.8	4.5	4.3	4.2	4.5
・永良き	61	77	56	39	57
・浸透	107	146	137	142	143
・引張り	1.99	1.50	1.55	1.80	1.46
・MOD100	0.65	0.46	0.52	0.54	0.53
・破断点伸び	350	393	402	434	375
・硬度	25	—	—	—	—
・目視色相	黄色	透明	透明	透明	透明
・乳白度	86	83	88	83	80

 フロントページの続き

(71)出願人 592015259

 PARC INDUSTRIEL, 7180
 SENEFFE, BELGIUM